



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  H01M 8/10, 8/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/50140
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Dezember 1997 (31.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/DE97/01320		
(22) Internationales Anmeldedatum:	25. Juni 1997 (25.06.97)		
(30) Prioritätsdaten:	196 25 621.6	26. Juni 1996 (26.06.96)	DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).		
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	LUFT, Günter [DE/DE]; Lindenstrasse 4, D-91207 Lauf (DE). PANTEL, Kurt [DE/DE]; Hauptstrasse 21, D-90562 Heroldsberg (DE). WAIDHAS, Manfred [DE/DE]; Schnieglinger Strasse 285, D-90427 Nürnberg (DE).		

(54) Title: DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)

(54) Bezeichnung: DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLE (DMFC)

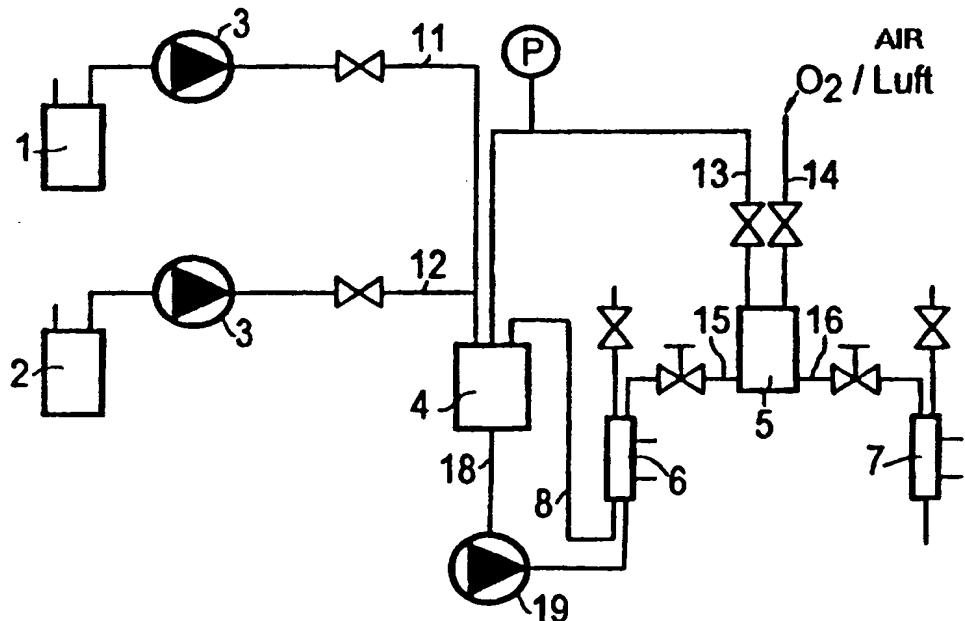
## (57) Abstract

The invention concerns a DMFC in which an evaporator (4) is provided upstream of the cell (5). The fuel, which is mainly a mixture of methanol and water, possibly with an inert gas added, is of variable composition, the respective mixture of methanol/water and possibly inert gas being adjustable in dependence on the load. The invention also concerns a method of operating a DMFC plant wherein the fuel is present in gaseous form in the anode region.

## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine DMFC, bei der der Zelle (5) ein Verdampfer (4) vorgeschaltet ist. Der Brennstoff, der vorwiegend ein Methanol/Wassergemisch mit evtl. Zusatz an Inertgas ist, ist in seiner

Zusammensetzung variabel, wobei die jeweilige Methanol/Wasser- und ggf. Inertgas-Mischung lastabhängig einstellbar ist. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Betreiben einer DMFC-Anlage, bei dem der Brennstoff gasförmig im Anodenraum vorliegt.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

## Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

5 Die Erfindung betrifft eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), eine Anlage bestehend aus mehreren DMFC sowie ein Verfahren zum Betreiben von DMFC-Anlagen, mit hohem Spannungs- und Faradaywirkungsgrad.

10 Seit 1922 ist es das Prinzip der DMFC bekannt, bislang konzentrierten sich die Arbeiten auf das Betreiben der DMFC mit flüssigem Brennstoff. Als Brennstoff wird bei der DMFC Methanol genommen, in früheren Jahren wurden auch noch Alternativen zu Methanol wie Ameisensäure, Formaldehyd oder höherketige Alkohole als Brennstoff ausprobiert. Die Verwendung von Methanol hat dabei die größte technische Bedeutung, weshalb sich auch der Name DMFC eingebürgert hat. Das Betreiben der DMFC mit flüssigem Brennstoff findet bei relativ tiefen Temperaturen statt und hat den Nachteil, daß die Umsetzung des 15 Methanols mit relativ schlechtem Spannungswirkungsgrad erfolgt und zwar aufgrund kinetischer Hemmungen der Anodenreaktion.

20

Aus der J.P.-22 34 359 ist die Umsetzung dampfförmigen Methanols bekannt. Dabei wird das Wasser für die Befeuchtung der Membran und für den Ablauf der Reaktion [  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  ] separat rückseitig (also kathodenseitig) zugeführt. Die kathodenseitige Zuführung des Wassers hat den Nachteil, daß bei höheren Stromdichten, der dem Strom proportionale, elektroosmotische Wassertransport der Wasserdiffusion durch die Membran entgegenwirkt. Dies führt zu einem erhöhten Wasserverbrauch, weil die Membran mit zusätzlichem Wasser feucht gehalten werden muß. Außerdem erfolgt die Zudosierung von Wasser bei diesem Stand der Technik nicht lastabhängig.

Ein generelles Problem bei der Realisierung der DMFC bleibt die Diffusion des Brennstoff-Methanols durch den Elektrolyten zur Kathode, wo dieses auch umgesetzt wird. Die Folge davon ist neben dem Verlust des Brennstoffs (Erniedrigung des Faradaywirkungsgrades) eine Verringerung der Zellspannung (Erniedrigung des Spannungswirkungsgrads).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Brennstoffzelle und eine Brennstoffzellenanlage sowie ein Verfahren zum Betreiben der Anlage zur Verfügung zu stellen, bei der bei hohen Stromdichten hohe Spannungs- und Faradaywirkungsgrade realisiert werden. Zudem ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, daß eine Brennstoffzelle, eine Brennstoffzellenanlage sowie ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle zur Verfügung gestellt wird, die mit geringem elektroosmotischen Wasserverlust in der Zelle und mit einem möglichst geringem Wassertransport durch den Polymerelektrolyten arbeitet.

Als Faradaywirkungsgrad wird der Energienutzungsgrad bezeichnet, der besagt zu welchem Prozentsatz der Brennstoff tatsächlich an der Anode umgesetzt wurde.

Als Spannungswirkungsgrad wird das Verhältnis zwischen Zellspannung unter Strombelastung und thermodynamischer Ruhespannung bezeichnet.

Allgemeine Erkenntnis der Erfindung ist,

- erstens, daß eine Erhöhung des Faradaywirkungsgrades durch Minimierung der Methanoldiffusion innerhalb der Zelle möglich ist, wenn das Methanol lastabhängig zugeführt und entsprechend im Anodenraum verbraucht wird. Dann liegt es nicht in so hoher Konzentration vor, daß ein großer Diffusionsdruck zur Kathode hin entsteht.

- zweitens liegt der Erfindung die Erkenntnis zugrunde, daß der Spannungswirkungsgrad durch Erhöhung der Betriebstemperatur verbessert werden kann, weil das zu einer Minimierung der kinetischen Hemmung der Anodenreaktion führt. Außerdem wird 5 der Faradaywirkungsgrad auch durch die lastabhängige Zuführung der Reaktanden bei geringer Stromdichte erhöht.

- drittens kann das Problem eines zu hohen Wassertransports durch den Polymerelektrolyten durch die Zugabe eines Inertgases wie Kohlendioxid und/oder Stickstoff verringert werden, weil sich dadurch der Wassergehalt auf der Anodenseite der 10 DMFC erniedrigt und weniger Wasser zur Kathode transportiert wird.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine DMFC, jeweils einen Versorgungs- und Entsorgungskanal für den Brennstoff und das Oxidans, eine Membran-Elektrodeneinheit und bipolare Platten umfassend, wobei dem Versorgungskanal für den Brennstoff ein Verdampfer so vorgeschaltet ist, daß der 20 Brennstoff bei der Umsetzung an der Anode der Brennstoffzelle . gasförmig vorliegt. Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Brennstoffzellenanlage, die einen Zellstapel aus erfindungsgemäßen Brennstoffzellen, einen Verdampfer und ggf. bis zu drei Pumpen (zwei Dosierpumpen für die Zuführung 25 von Methanol und Wasser und eine Pumpe, die das CO<sub>2</sub>-Abgas, das im Kreis geführt wird, wieder auf den erforderlichen Überdruck bringt) in der Zuleitung des Brennstoffs sowie in der Ableitung des Brennstoffs einen CO<sub>2</sub>-Abscheider umfaßt, wobei in dem, dem Brennstoffzellenstapel nachgeschalteten CO<sub>2</sub> 30 -Abscheider das Kondensat des gasförmigen Brennstoffs vom Kohlendioxid thermisch oder auf sonstige Weise abtrennbar ist.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Betreiben einer DMFC-Anlage, bei dem der Brennstoff, zumindest aus Methanol und Wasser bestehend, der Anode 35

gasförmig zugeleitet wird. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen sowie in der Beschreibung, den Erläuterungen zu den Figuren und den Figuren selbst enthalten.

5

Der Brennstoff der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle kann entweder nur aus Methanol oder aus einem beliebigen Gemisch aus Wasser und Methanol bestehen. Falls der Brennstoff aus einem beliebigen Gemisch aus Wasser und Methanol besteht, so kann 10 über eine, dem Verdampfer vorgeschaltete Dosierpumpe die Konzentration an sowohl Methanol oder Wasser lastabhängig einstellbar sein. Der Brennstoff kann dabei mit variablem Druck in die Brennstoffzelle eingeleitet werden und es kann ihm eine beliebige Menge an inertem Trägergas wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Argon, 15 etc....beigemischt sein.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Brennstoffzelle sieht vor, daß dem Methanol/Wassergemisch ein Inertgas wie z.B. Kohlendioxid und/oder Stickstoff oder ähnliches zugemischt 20 wird. Dadurch verringert sich der Wassergehalt auf der Anodenseite der DMFC und es wird weniger Wasser durch den Polymerelektrolyten zur Kathodenseite transportiert.

Der Feuchtegrad  $x_f = V_{nw} / V_n$  [V<sub>nw</sub> = Wasserdampfvolumen unter 25 Normalbedingungen; V<sub>n</sub> = Gesamtvolumen unter Normalbedingungen] kann durch das Inertgas beliebig eingestellt werden. Als zweckmäßig erweisen sich Feuchtegrade größer 70%, bevorzugt zwischen 80 und 90%, da dann die Polymermembran noch nicht austrocknet. Der Feuchtegrad wird möglichst hoch sein, damit 30 der Energieaufwand für den Gastransport möglichst gering bleibt. Der Feuchtegrad hängt auch von der Betriebstemperatur der DMFC ab. Je höher diese ist, desto höher muß auch der Feuchtegrad sein, da der Wassergehalt in der Membran bei Temperaturen über 100°C schnell abnimmt. Der Feuchtegrad  $x_f$  (auf 35 das Volumen bezogen) ist wie folgt definiert:

$$x_f = V_{nw}/V_n = V_{nw}/(V_{nw} + V_{nL}) = p_w/p$$

$V_{nL}$  = Trockengasvolumen unter Normalbedingungen, d.h. das Volumen aus gasförmigem Methanol, mit oder ohne Inertgaszusatz;

5  $p_w$  = Wasserdampfteildruck

$p$  = Gesamtdruck

Die erfindungsgemäße Brennstoffzellenanlage besteht bevorzugt aus einem Zellstapel aus erfindungsgemäßen Brennstoffzellen, 10 sie kann aber auch aus verschiedenen Arten von Brennstoffzellen kombiniert gebaut sein. Dabei sind der Verdampfer und ggf. ein oder zwei Dosierpumpen, die den Brennstoff oder das Wasser lastabhängig zuleiten, in der Zuleitung des Brennstoffs zum Zellstapel integriert.

15

In einem Anodenkreislauf wird im  $\text{CO}_2$ -Abscheider das entstandene  $\text{CO}_2$  von dem Abgas, das reich an unverbrauchtem Methanol ist, abgetrennt. Das Abgas liegt dann in kondensierter Form vor und kann im Kreislauf geführt, werden, d.h. in den Verdampfer eingeleitet werden. Weiterhin kann ein Teil des abgetrennten Kohlendioxids über eine Überdruckpumpe, die auch die Zugabemenge an dem Inertgas regelt, ebenfalls im Kreis geführt werden.

25

Anodenkreislauf bedeutet, daß der Brennstoff Methanol oder Methanol/Wasser-Gemisch, jeweils mit oder ohne Inertgaszusatz, in einem kreisförmig-geschlossenem System an der Anode vorbeigeführt wird, wobei zusätzlicher Brennstoff bei Bedarf dem System zugeführt und gasförmiges Reaktionsprodukt aus dem 30 System abgeschieden wird.

35

Der unverbrauchte Brennstoff, der im Brennstoffabgas enthalten ist, wird zunächst unter Wärmeausnutzung kondensiert oder abgekühlt und dann wieder in die Zuleitung oder in den Verdampfer eingeleitet. Dabei muß natürlich die lastabhängige Steuerung der Dosierpumpen, die den Zufluß an Wasser

/Methanol in den Verdampfer regeln, so konstruiert sein, daß die Konzentrationänderungen des Methanol/ Wassergemisches im Verdampfer durch die Zuleitung aus dem Abgas berücksichtigt wird.

5

Der unverbrauchte Brennstoff aus dem Brennstoffabgas wird in dem Wärmeaustauscher oder CO<sub>2</sub>-Abscheider vom enthaltenen Kohlendioxid physikalisch oder u.U. auch chemisch abgetrennt. Physikalische Abtrennung bedeutet dabei, daß die Abtrennung über die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Substanzen (wie Dichte, Siedepunkt etc.) erfolgt. Auch die chemische Abtrennung ist denkbar und bedeutet, daß das CO<sub>2</sub> chemisch gebunden wird, beispielsweise als Carbonat ausgefällt wird (wegen der hohen Masse des entstehenden Carbonats energetisch wenig sinnvoll aber alternative chemische Methoden können diskutiert werden).

Als DMFC wird die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle bezeichnet, die in Analogie zum allgemeinen Prinzip elektrochemischer Energiewandler aus Anode, Kathode und einem geeigneten Elektrolyten besteht. Die Elektroden werden im allgemeinen rückseitig d.h. mit der zum Elektrolyten abgewandten Seite durch einen Stromkollektor kontaktiert, der zu dem die Aufgabe der Gas- bzw. Reaktandenverteilung hat. Bedingt durch die Art des verwendeten Elektrolyten ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Realisierung einer DMFC. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugte saure Elektrolyte, und dabei insbesondere saure feste Elektrolyte behandelt. Es eignen sich dabei generell protonenleitende Polymere (Elektrolyt-Membranen), die unter den entsprechenden Betriebsbedingungen stabil sind. Als Beispiel sei Nafion (registrierte Marke) erwähnt. Als weitere Elektrolyte, außer den erwähnten seien exemplarisch noch welche die auf anorganischen Systemen beruhen erwähnt wie Zinnphosphate oder Elektrolyte, die auf Siliciumgerüsten basieren.

Als Stromkollektoren werden üblicherweise Werkstoffe auf Kohlenstoffbasis, z.B. Kohlefaserpapiere oder - gewebe, eingesetzt. Als Katalysatoren finden anodenseitig vorrangig Platin/Ruthenium-Legierungen Verwendung, kathodenseitig meist 5 reines Platin. Bei der Realisierung einer Brennstoffzellenanlage, wie z.B. einer Batterie, werden zur Erzielung höherer Spannungen die einzelnen Zellen bipolar in Reihe geschaltet. Die dafür nötigen bipolaren Platten können aus Graphit, metallischen oder sonstigen elektrisch leitenden und korrosionsbeständigen Werkstoffen sein. Die bipolaren Platten übernehmen 10 gleichzeitig die Aufgabe der Reaktanzuführung. Sie sind deshalb ggf. mit entsprechenden Kanälen strukturiert.

Der Betrieb der DMFC kann, je nach Siedepunkt des Gemisches, 15 bei Temperaturen zwischen 60 und 160°C erfolgen. Bevorzugt wird die Betriebstemperatur in einem Bereich von 100 bis 150°C fallen, typischerweise liegt sie zwischen 120 und 130°C. Dementsprechend wird Methanol oder auch entsprechende Methanol/Wassergemische über die Siedetemperatur hinaus erhitzt und der Zelle gasförmig zugeführt. Dabei wird der Systemdruck so eingestellt, daß er dem Gleichgewichtsdruck des Methanol/Wassergemisches bei der Temperatur der Brennstoffzellen entspricht. Im Anodenraum der DMFC befindet sich deshalb 20 der Dampf im Zustand der Sättigung. Durch diese dampfförmige Zuführung des Reaktanden wird der elektroosmotische Wassertransport minimiert, weil die Menge an Wasser an der Anode stark verringert wird. Die Begriffe „Brennstoff“, „Methanol“ und „Gemisch aus Wasser und Methanol“ bezeichnen im Rahmen der vorliegenden Anmeldung immer einen dampfförmigen Brennstoff, der eine unbestimmte Menge an Inertgas (also 25 von 0% bis zu einem Feuchtegrad von nahezu 100) enthält. Im Falle von CO<sub>2</sub> als Inertgas kann es sich um einen Teil des Anodenabgases handeln, das über eine Pumpe und ein entsprechendes Regelventil wieder auf den erforderlichen Überdruck gebracht wird (siehe auch Figur 2) und im Kreis gefahren wird.

Als Brennstoff wird, wie gesagt, ein Methanol/ Wassergemisch oder reines Methanol, mit oder ohne Inertgaszusatz, verwendet, es soll jedoch die Erfindung darauf nicht beschränkt 5 sein, falls sich die elektrochemische Oxidierbarkeit anderer wasserlöslicher organischer Moleküle als technisch gewinnbringend herausstellt. Der Brennstoff wird wie gesagt im Kreislauf geführt über einen, an die Abgasleitung der Brennstoffzelle angeschlossenen Kohlendioxid-Abscheider, der 10 gleichzeitig die Funktion hat, das entstandene Kohlendioxid vom restlichen Abgas abzutrennen.

Als Oxidans wird entweder reiner Sauerstoff oder Luft oder beliebige Gemische dieser Komponenten bezeichnet, wobei das 15 Oxidans der Kathode bevorzugt in überstöchiometrischer Menge zugeführt wird.

Ein besonderes Problem der DMFC ist die Suche nach geeigneten Anodenmaterialien für die Oxidation des Brennstoffs. Neben 20 den genannten Platin/Ruthenium-Legierungen können deshalb je nach Forschungsstand verschiedene Anodenmaterialien und Katalysatoren auf der Anode erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispielhaft sei noch erwähnt, daß unter Umständen durch Zugieren einer dritten Komponente, wie Zinn oder Nickel, die 25 Aktivität der Anode gegenüber dem binären System Platin/Ruthenium nochmals leicht verbessert werden kann. Die Erfindung soll auch nicht auf Edelmetalle als Katalysatoren und Anodenmaterialien bzw. Kathodenmaterialien beschränkt sein, sondern es sind durchaus auch edelmetallfreie Katalysatoren 30 denkbar.

Die Konzentration an Methanol im Brennstoffgemisch, bezogen auf den unverdampften, flüssigen Zustand kann zwischen 0,05 und 5 Mol/l betragen. Dabei ist besonders bevorzugt eine Konzentration zwischen 0,5 und 1,5 Mol/l. 35

Als weiteren Betriebsparameter sei noch der Druck erwähnt, der zwischen Normaldruck und geringem Über- und Unterdruck liegen kann. Die vorstehenden Definitionen gelten für die Beschreibung, die Erläuterungen zu den Figuren sowie die An-  
5 sprüche.

Im folgenden wird die Erfindung noch anhand von zwei Figuren näher erläutert.

10 Figur 1 zeigt ein Blockschaltbild einer erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage.

Figur 2 zeigt ebenfalls ein Blockschaltbild einer erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage, bei der jedoch der Brennstoff über einen, an die Brennstoffzelle angeschlossenen  $\text{CO}_2$ -  
15 Abscheider im Kreis gefahren wird.

Figur 1 zeigt eine Brennstoffzellenanlage, die sowohl mit einem Methanol/Wasser Gemisch als auch mit reinem Methanol als  
20 Brennstoff betrieben werden kann. Die Anlage verfügt über die Dosierpumpen 3 und 3', die über ein Steuerungssystem die Zufuhr von Methanol oder/und Wasser lastabhängig regeln. Von links nach rechts gehend zeigt Figur 1 zunächst die beiden Behälter 1 und 2, in denen Wasser und Methanol enthalten  
25 sind. Aus diesen Vorratsbehältern 1 und 2 fließen die Bestandteile des flüssigen Brennstoffs, also Wasser und Methanol, in die Dosierpumpen 3 und 3', die jeweils die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten regeln. Im Falle des Vorratsbehälters 1, der beispielsweise der Wasserbehälter ist,  
30 gelangt über die Leitung 11 die lastabhängig in der Dosierpumpe 3 abgemessene Menge Wasser in den Verdampfer 4. Ebenso gelangt eine bestimmte Menge Methanol aus dem Vorratsbehälter 2 über die Dosierpumpe 3' und die Leitung 12 in denselben Verdampfer 4. Im Verdampfer 4 werden beide Flüssigkeiten über  
35 den Siedepunkt hinaus erhitzt und über die Leitung 13 wird das im Verdampfer entstandene Dampfgemisch in den Brennstoff-

zellenstapel 5 eingeleitet. Dort wird es über einen Versorgungskanal in die jeweiligen Anodenräume der einzelnen Brennstoffzellen geleitet. Über die Leitung 15 verläßt das verbrauchte und mit CO<sub>2</sub> angereicherte Brennstoffabgas den Brennstoffzellenstapel wieder und gelangt in den Kohlendioxid-Abscheider oder Wärmeaustauscher 6, in dem es unter Nutzung der Wärmeenergie ggf. wieder auskondensiert wird. Das entstandene CO<sub>2</sub> kann dort vom Abgas/Kondensat abgetrennt werden. Über die zur Leitung 13 parallele Leitung 14 wird die Brennstoffzelle kathodenseitig mit Oxidans versorgt. Das Oxidansabgas verläßt den Zellstapel über die Leitung 16 wieder und wird in den Wärmeaustauscher 7 geleitet.

Figur 2 zeigt ein ähnliches Blockschaltbild einer erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage mit dem Unterschied, daß der an die Brennstoff-Abgasleitung aus dem Brennstoffzellenstapel angeschlossene Wärmeaustauscher oder Kohlendioxid-Abscheider 6 über die Leitung 8 mit dem Verdampfer 4 verbunden ist. Über die Leitung 8 gelangt nun das im Wärmeaustauscher oder Kohlendioxid -Abscheider 6 ggf. auskondensierte oder abgekühlte Brennstoffabgas wieder in den Verdampfer 4, wo es über die Leitung 13 erneut der Brennstoffzelle zugeführt wird. Über eine zweite Leitung 18 wird das abgeschiedene CO<sub>2</sub> aus dem Wärmetauscher 6 ebenfalls in den Verdampfer 4 geleitet. In der Leitung 18 befindet sich eine Pumpe 19, durch die das CO<sub>2</sub> wieder auf den erforderlichen Überdruck gebracht wird.

Die Zusammensetzung des Brennstoffgemisches richtet sich, wie gesagt, nach der jeweiligen Belastung des Brennstoffzellenstapels und der Vorgabe des Feuchtegrades. Über einen Regelmechanismus, der die belastungsmäßig gegebenen Vorgaben an Wasser/ Methanolkonzentrationen als Sollwert mit dem in der Leitung 13 gegebenen Istwert des Gemisches vergleicht, wird die Leistung der Dosierpumpen 3 und 3' einstellt. Ebenso wird die Zugabe an Inertgas über einen Regelmechanismus, der den Feuchtegrad in der Leitung 13 als Istwert mit einem vorgege-

benen Feuchtegrad als Sollwert vergleicht, kontrolliert. Diese Ausführungsform der Erfindung ermöglicht somit eine Optimierung des Faraday-Wirkungsgrades.

- 5 Eine Brennstoffzellenanlage, insbesondere eine Batterie bestehend aus den erfindungsgemäßen Brennstoffzellen, arbeitet mit einem gegenüber dem Stand der Technik wesentlich erhöhten Spannungs- und Faradaywirkungsgrad. Zusätzlich wird durch das dampfförmige Vorliegen der Reaktanten das „Fluten“
- 10 [„geflutet“ bedeutet, daß Methanol und auch Wasser in die Arbeitsschicht der Kathode gelangt und die Hydrophobität der Gastransportporen senkt, so daß sie voll Reaktionswasser (=„geflutet“) sind. Dadurch wird der Antransport von Sauerstoff behindert und die Zellspannung bricht zusammen] der Kathode verhindert, zumindest weitgehend zurückgedrängt.
- 15

Die Erhöhung des Faraday-Wirkungsgrades wird dabei hauptsächlich durch die Minimierung der Methanol-Diffusion durch die Membran erreicht. Über die lastabhängig gesteuerte Dosierpumpe 3 verdampft nur jeweils soviel Methanol im Verdampfer 4, wie im momentanen Betriebszustand von Brennstoffzellenstapel gefordert wird. Als „Forderung an Brennstoff“ wird dabei ein lastabhängiger Sollwert, der durch die Faraday'schen Äquivalente der Reaktion und eine betriebsbedingte Bandbreite, die bevorzugt in einem Überschuß besteht, festgelegt. Die Methanolkonzentration ist so an der Anode lastwechsel folgend variabel einstellbar und kann auch extremen Betriebsparametern (wie Standby und Vollast) in einem Zustand der optimal nahe dem Diffusionsgrenzstrom (d.h. noch mit maximaler Leistung 20 aber nahe dem Diffusionsgrenzstrom entlang der Kennlinie im Spannungs/Strom-Diagramm) ist, eingestellt werden. Die Veränderung der Methanolkonzentration im Gasgemisch muß nicht über die Wasserzufuhr oder den Druck geregelt werden, sondern sie kann selbstverständlich auch über die Zugabe eines inerten 25 30 35 Trägergases gesteuert werden.

Zur Einstellung der Dosierpumpen muß keine extra Messung des in der Zelle herrschenden Ist-Wertes an Methanol- oder Brennstoff-Konzentration erfolgen, weil die Dosierpumpe lastabhängig einstellbar ist, und der Verbrauch an Methanol und damit 5 auch die Menge, die im rückgeführten Abgas noch enthalten ist, über den Stromverlauf berechenbar ist.

Eine zusätzliche Kontroll-Feststellung des Istwertes der Methanolkonzentration im gasförmigen Brennstoffgemisch kann 10 aber auch beispielsweise in der Zuleitung 13 vom Verdampfer zum Brennstoffstapel oder im Verdampfer selbst erfolgen. Falls die Feststellung der Istwertes im Verdampfer stattfindet, muß das Gefäß des Verdampfers dimensionsmäßig so gewählt werden, daß unter allen denkbaren Betriebszuständen eine 15 vollständige Verdampfung gewährleistet ist und somit keine Konzentrationsänderung durch Kondensation entsteht. Im Regelfall wird jedoch eine Kontroll-Feststellung des Wasser-Methanol-Mischungsverhältnisses, wenn überhaupt, dann möglichst in der direkten Zuleitung zu dem Versorgungskanal des 20 Brennstoffzellenstapels stattfinden.

Erfindungsgemäß wird ein einfacherer Aufbau der Zelle dadurch realisiert, daß das Wasser anodenseitig und nicht, wie nach dem genannten Stand der Technik, kathodenseitig zugeführt 25 wird.

Eine aus erfindungsgemäßen Brennstoffzellen bestehende Batterie ist u.a. denkbar zum Einsatz in der mobilen Energieversorgung, wie beispielsweise im Automobil. Sie ist aber auch 30 denkbar bei größeren stationären Energieversorgungsanlagen, wie beispielsweise in Kraftwerken oder zur Versorgung von Wohngebäuden oder Geschäftsgebäuden mit elektrischem Strom und Wärme.

## Patentansprüche

1. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, jeweils einen Versorgungs- und Entsorgungskanal für den Brennstoff und das Oxidans, eine Membran-Elektroden-Einheit und bipolare Platten umfassend, wobei dem Versorgungskanal für den Brennstoff ein Verdampfer so vorgeschaltet ist, daß der Brennstoff bei der Umsetzung an der Anode der Brennstoffzelle gasförmig vorliegt.

10

2. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei der der Feuchtegrad größer 70% ist.

15 3. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei der im Brennstoff die Konzentrationen an Methanol und/oder Wasser und/oder Inertgas über dem Verdampfer vorgeschaltete Pumpen lastabhängig einstellbar sind.

20 4. Brennstoffzellenanlage, einen Zellstapel aus Brennstoffzellen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, den Verdampfer und ggf. ein bis drei Pumpen in der Zuleitung des Brennstoffs, sowie in der Ableitung des Brennstoffabgases einen Kohlendioxid-Abscheider oder Wärmeaustauscher umfassend, wobei in letztgenanntem unverbrauchter Brennstoff von dem Reaktionsprodukt Kohlendioxid physikalisch oder chemisch abtrennbar ist.

25 5. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 4, bei der Leitungen für einen Anodenkreislauf, sowohl für den Brennstoff als auch für das Reaktionsprodukt Kohlendioxid, vorgesehen sind.

6. Verfahren zum Betreiben einer Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanlage, bei dem der Brennstoff der Anode gasförmig zugeleitet wird.

35

14

7. Verfahren zum Betreiben einer Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 6, bei dem der aus der Brennstoffzelle unverbraucht austretende Brennstoff nach vorheriger Kondensation und/oder das entstandene Kohlendioxid wieder in 5 die Zuleitung zur Anode eingespeist werden.

8. Verfahren zum Betreiben einer Direkt-Methanol-Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die Konzentrationen an Methanol und/oder Wasser und/oder Inertgas im 10 Brennstoff lastabhängig eingestellt werden.

15

1 / 1

FIG. 1

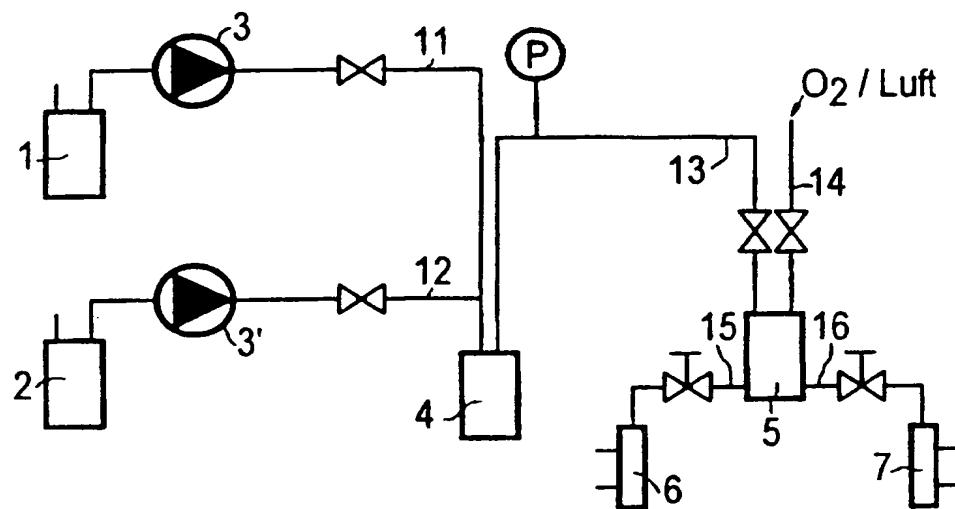
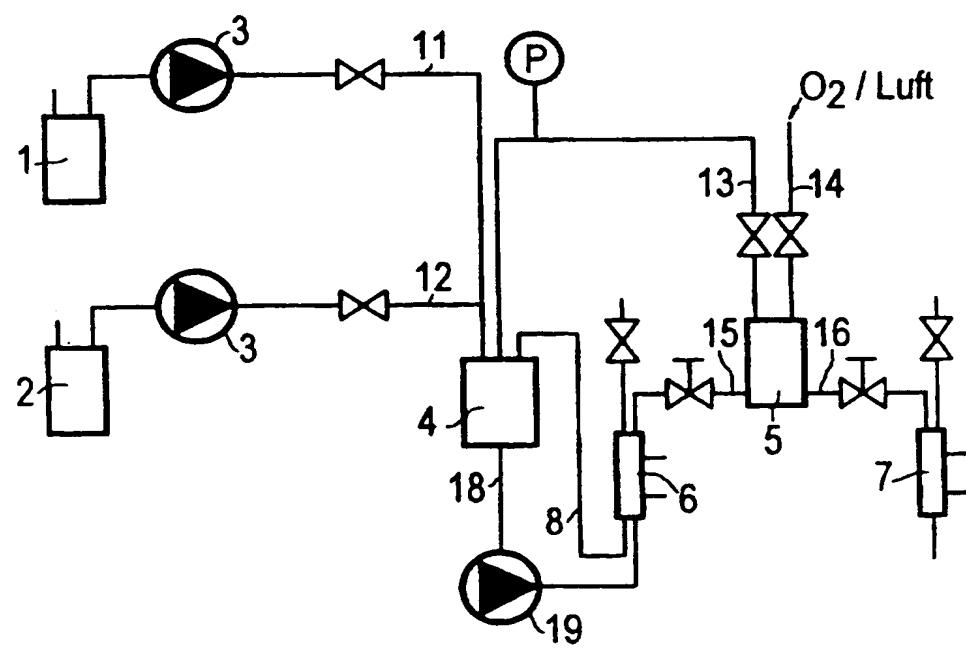


FIG 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/01320

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 H01M8/10 H01M8/04

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SHUKIA A K ET AL: "VAPOUR-FEED    DIRECT-METHANOL FUEL CELL WITH    PROTON-EXCHANGE MEMBRANE ELECTROLYTE"    JOURNAL OF POWER SOURCES,    vol. 55, no. 1, 1 May 1995,    pages 87-91, XP000541735    see page 88, left-hand column, last    paragraph - right-hand column, paragraph    1; figure 1    see page 89, left-hand column, last    paragraph - right-hand column, line 2    see page 88, left-hand column, line 3 -    line 14</p> <p>---</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1,2,4-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

5 November 1997

Date of mailing of the international search report

24/11/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II. International Application No

PCT/DE 97/01320

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN            vol. 013, no. 038 (E-709), 27 January 1989            &amp; JP 63 237363 A (HITACHI LTD), 3 October            1988,            see abstract            &amp; CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 12,            20 March 1989            Columbus, Ohio, US;            abstract no. 98862,            see abstract</p> <p>---</p>	1,6
X	<p>V.M. SCHMIDT ET AL: "DEMS AND SINGLE CELL            MEASUREMENTS OF A DIRECT METHANOL FUEL            CELL"            PROCEEDINGS OF THE FIRST INTERNATIONAL            SYMPOSIUM ON PROTON CONDUCTING MEMBRANE            FUEL CELLS I - THE ELECTROCHEMICAL            SOCIETY,            vol. 95, no. 23, 1995, PENNINGTON,            pages 267-277, XP002044890            see page 267, last paragraph - page 268,            paragraph 1; figures 1,2</p> <p>---</p>	1,6
X	<p>REN X ET AL: "HIGH PERFORMANCE DIRECT            METHANOL POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS"            JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY,            vol. 143, no. 1, 1 January 1996,            pages L12-L15, XP000556203            see page L14, left-hand column, paragraph            2</p> <p>---</p>	1,6
X	<p>US 5 523 177 A (KOSEK JOHN A ET AL) 4            June 1996            see abstract            see column 1, line 61 - column 2, line 3            see column 5, line 63 - column 6, line 12            see example 4</p> <p>---</p>	6
A		1
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN            vol. 014, no. 546 (E-1008), 4 December            1990            &amp; JP 02 234359 A (NIPPON SOKEN INC), 17            September 1990,            cited in the application            see abstract</p> <p>---</p>	6
	-/-	
2		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/DE 97/01320

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 546 (E-1008), 4 December 1990 & JP 02 234358 A (NIPPON SOKEN INC), 17 September 1990, see abstract & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 18, 4 November 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186706, see abstract ----	6
P, X	K. SCOTT ET AL: "Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell" JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 65, no. 1-2, March 1997, LAUSANNE CH, pages 159-171, XP002044891 see page 160, right-hand column, paragraph 3; figure 4 see page 168, left-hand column, line 12 - line 14 see page 168, left-hand column, line 17 - line 18 see page 168, left-hand column, line 30 - line 31 ----	1,3,6,8
P, X	A.S. ARICO ET AL: "Analysis of the Electrochemical Characteristics of a direct Methanol Fuel Cell based on a PtRu/C Anode Catalyst" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 143, no. 12, December 1996, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US, pages 3950-3959, XP002044892 see page 3951, left-hand column, paragraph 4 - right-hand column, paragraph 1 ----	1,6
A	EP 0 072 038 A (HITACHI LTD) 16 February 1983 see claims 4,5; figure 2 ----	3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/01320

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5523177 A	04-06-96	NONE	
EP 0072038 A	16-02-83	JP 58028175 A	19-02-83

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/01320

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01M8/10 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>SHUKIA A K ET AL: "VAPOUR-FEED DIRECT-METHANOL FUEL CELL WITH PROTON-EXCHANGE MEMBRANE ELECTROLYTE" JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 55, Nr. 1, 1.Mai 1995, Seiten 87-91, XP000541735 siehe Seite 88, linke Spalte, letzter Absatz - rechte Spalte, Absatz 1; Abbildung 1 siehe Seite 89, linke Spalte, letzter Absatz - rechte Spalte, Zeile 2 siehe Seite 88, linke Spalte, Zeile 3 - Zeile 14</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1, 2, 4-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

5. November 1997

24/11/1997

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/01320

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 038 (E-709), 27.Januar 1989 & JP 63 237363 A (HITACHI LTD), 3.Okttober 1988, siehe Zusammenfassung & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 12, 20.März 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 98862, siehe Zusammenfassung ---	1,6
X	V.M. SCHMIDT ET AL: "DEMS AND SINGLE CELL MEASUREMENTS OF A DIRECT METHANOL FUEL CELL" PROCEEDINGS OF THE FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PROTON CONDUCTING MEMBRANE FUEL CELLS I - THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 95, Nr. 23, 1995, PENNINGTON, Seiten 267-277, XP002044890 siehe Seite 267, letzter Absatz - Seite 268, Absatz 1; Abbildungen 1,2 ---	1,6
X	REN X ET AL: "HIGH PERFORMANCE DIRECT METHANOL POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 143, Nr. 1, 1.Januar 1996, Seiten L12-L15, XP000556203 siehe Seite L14, linke Spalte, Absatz 2 ---	1,6
X	US 5 523 177 A (KOSEK JOHN A ET AL) 4.Juni 1996 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 3 siehe Spalte 5, Zeile 63 - Spalte 6, Zeile 12 A siehe Beispiel 4 ---	6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 546 (E-1008), 4.Dezember 1990 & JP 02 234359 A (NIPPON SOKEN INC), 17.September 1990, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1 6
2		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/01320

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 546 (E-1008), 4. Dezember 1990 & JP 02 234358 A (NIPPON SOKEN INC), 17. September 1990, siehe Zusammenfassung & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 18, 4. November 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186706, siehe Zusammenfassung ---	6
P, X	K. SCOTT ET AL: "Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell" JOURNAL OF POWER SOURCES., Bd. 65, Nr. 1-2, März 1997, LAUSANNE CH, Seiten 159-171, XP002044891 siehe Seite 160, rechte Spalte, Absatz 3; Abbildung 4 siehe Seite 168, linke Spalte, Zeile 12 - Zeile 14 siehe Seite 168, linke Spalte, Zeile 17 - Zeile 18 siehe Seite 168, linke Spalte, Zeile 30 - Zeile 31 ---	1,3,6,8
P, X	A.S. ARICO ET AL: "Analysis of the Electrochemical Characteristics of a direct Methanol Fuel Cell based on a PtRu/C Anode Catalyst" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 143, Nr. 12, Dezember 1996, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US, Seiten 3950-3959, XP002044892 siehe Seite 3951, linke Spalte, Absatz 4 - rechte Spalte, Absatz 1 ---	1,6
A	EP 0 072 038 A (HITACHI LTD) 16. Februar 1983 siehe Ansprüche 4,5; Abbildung 2 -----	3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/01320

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5523177 A	04-06-96	KEINE	
EP 0072038 A	16-02-83	JP 58028175 A	19-02-83

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*